

WEST

Generate Collection

Print

JP 11-171956

L11: Entry 4 of 21

File: JPAB

Jun 29, 1999

PUB-NO: JP411171956A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11171956 A  
TITLE: PRODUCTION OF URETHANE EMULSION

PUBN-DATE: June 29, 1999

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MAKINO, KOZO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEKISUI CHEM CO LTD

APPL-NO: JP09337438

APPL-DATE: December 8, 1997

INT-CL (IPC): C08 G 18/10; B01 F 3/08; C08 J 3/03; C08 J 3/075; C08 L 75/04

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably obtain a urethane emulsion having excellent physical proper ties and useful for coatings, etc., while controlling the foaming of the emulsion on the removal of a solvent, by dispersing a specific urethane prepolymer in water in the presence of an organic solvent, reacting the dispersed urethane prepolymer with a specific chain extender and subsequently applying a ultrasonic treatment to the reaction product to remove the solvent.

SOLUTION: This method for producing a urethane emulsion comprises dispersing a urethane prepolymer having carboxyl groups and/or sulfonic acid groups and isocyanate groups in water in the presence of an organic solvent such as methyl ethyl ketone, reacting the dispersed urethane prepolymer with a chain extender having two or more amino groups, such as ethylenediamine, and subsequently applying a ultrasonic treatment preferably with a frequency of 10-150 kHz to the reaction product to remove the solvent. The urethane prepolymer is obtained, for example, by reacting 2,2-dimethylolbutanoic acid with 3-isocyanato-methyl-3,5,5-trime- thylcyclohexylisocyanate and polycaprolactonepolyol.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**WEST****End of Result Set****Generate Collection****Print**

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jun 29, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-425015  
DERWENT-WEEK: 199939  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of urethane! emulsion, used as coating, adhesive and binder - comprises adding amine chain extending agent to aqueous solution and ultrasonic treatment

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SEKISUI CHEM IND CO LTD

CODE

SEKI

PRIORITY-DATA: 1997JP-0337438 (December 8, 1997)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 11171956 A

June 29, 1999

007

C08G018/10

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 11171956A

December 8, 1997

1997JP-0337438

INT-CL (IPC): B01 F 3/08; C08 G 18/10; C08 J 3/03; C08 J 3/075; C08 L 75/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11171956A

## BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Ultrasonication is performed during the desolvent process of the emulsion.

DETAILED DESCRIPTION - Urethane prepolymer having carboxy, sulphonic acid or isocyanate group is dispersed in water in the presence of an organic solvent. A compound having at least two amino groups is added and chain extension is performed. A desolvent process is carried out, during which an ultrasonication is applied to the emulsion.

USE - Used as coating, adhesive and binder.

ADVANTAGE - Generation of bubbles during desolvent process is suppressed and an urethane emulsion is obtained stably and inexpensively. Stains on the inner wall of the desolvent process tank are reduced, hence cleaning operation of the tank is easier. Usage of an antifoamer is eliminated. Physical property of urethane emulsion is maintained.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MANUFACTURE POLYURETHANE EMULSION COATING ADHESIVE BIND COMPRISE ADD AMINE CHAIN EXTEND AGENT AQUEOUS SOLUTION ULTRASONIC TREAT

DERWENT-CLASS: A25 G02 G03

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-171956

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.\*

識別記号

F I

C 0 8 G 18/10

C 0 8 G 18/10

B 0 1 F 3/08

B 0 1 F 3/08

A

C 0 8 J 3/03

C F F

C 0 8 L 75/04

3/075

C F F

C 0 8 J 3/03

C F F

C 0 8 L 75/04

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-337438

(22) 出願日

平成9年(1997)12月8日

(71) 出願人

000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者

牧野 耕三

京都市南区上鳥羽上桐子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ウレタンエマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 脱溶剤時の発泡を抑制し、安定的にウレタンエマルジョンを得ることができるウレタンエマルジョンの製造方法を提供する。

【解決手段】 ウレタンプレポリマーを水中に分散させ、アミノ基を2個以上有する化合物を添加して鎖延長反応を行った後、脱溶剤工程でウレタンエマルジョンに超音波処理を施す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶剤の存在下、カルボキシル基及び／又スルホン酸基ならびにイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを水中に分散させた後、鎖延長剤としてアミノ基を2個以上有する化合物を添加して鎖延長反応を行い、次いで、脱溶剤を行うウレタンエマルジョンの製造方法において、脱溶剤工程でウレタンエマルジョンに超音波処理を施すことを特徴とするウレタンエマルジョンの製造方法。

【請求項2】 上記超音波処理における超音波周波数が、10～150kHzである請求項1記載のウレタンエマルジョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ウレタンエマルジョンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ウレタンエマルジョンは、塗料、接着剤、粘着剤、コーティング剤等として広く使用されている。ウレタンエマルジョンの公知の製造方法として、例えば、プレポリマーミキシング法がある。この製造方法は、有機溶剤の存在下で、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成し、水中に分散させた後、アミノ基を2個以上有する鎖延長剤を投入して鎖延長反応を行い、次いで、脱溶剤を行ってウレタンエマルジョンを得る方法である。

【0003】上記製造方法において、有機溶剤の存在下で、ウレタンプレポリマーを合成し、水中に分散させるのは、安定してウレタンプレポリマーを得るためと、ウレタンプレポリマーを低粘度で安定的に水中に分散させるためである。最後に、加温、加圧下で有機溶剤を蒸留して除去し、有機溶剤を含まないウレタンエマルジョンを得る。

【0004】しかしながら、上記製造方法では、加温、加圧下で有機溶剤を蒸留して除去する際に、激しい発泡を生じ、安定にウレタンエマルジョンを得ることが困難であった。従って、従来より、このような発泡をなくするために、消泡剤等の発泡を抑制する物質を投入して製造を行っているの実状である。しかしながら、消泡剤を使用することによって、ウレタンエマルジョン皮膜の光沢が低下したり、接着性や耐水性等の物性が低下するという問題点があった。

【0005】このような問題点を解決するために、例えば、特開平4-161440号公報には、脱溶剤を薄膜蒸発装置で行うことによって、発泡を抑制して、消泡剤の添加量を低減する方法が開示されている。しかしながら、この方法は、複雑な装置を導入する必要があり、従来の装置を大幅に変更する必要があった。

【0006】しかしながら、上記製造方法において、ウレタンプレポリマーの原料であるポリオール化合物とし

て水溶性のポリオールを用いると、鎖延長反応時に凝集や粘度上昇を生じ、安定的にウレタンエマルジョンを得ることができないという問題点があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、脱溶剤時の発泡を抑制し、安定的にウレタンエマルジョンを得ることができるウレタンエマルジョンの製造方法及び、接着性や耐水性等の物性に優れたウレタンエマルジョンを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のウレタンエマルジョンの製造方法は、有機溶剤の存在下、カルボキシル基及び／又スルホン酸基ならびにイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを水中に分散させた後、鎖延長剤としてアミノ基を2個以上有する化合物を添加して鎖延長反応を行い、次いで、脱溶剤を行うウレタンエマルジョンの製造方法において、脱溶剤工程でウレタンエマルジョンに超音波処理を施すことを特徴とする。

【0009】以下、本発明について説明する。本発明で用いられるウレタンプレポリマーは、例えば、カルボキシル基及び／又スルホン酸基を有し、イソシアネート基と反応可能な活性水素を含む官能基を2個以上有する化合物(A)と、ポリイソシアネート化合物(B)と、イソシアネート基と反応可能な活性水素を2個以上有する化合物(C)とを反応させることにより得られる。

【0010】上記化合物(A)としては、分子内に、カルボキシル基及び／又スルホン酸基を有する、ポリヒドロキシ化合物が好適に用いられ、例えば、2,2-ジメチロール乳酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸、3,4-ジアミノブタンスルホン酸、3,6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0011】上記化合物(A)によって、ウレタンプレポリマー中に導入されるカルボキシル基及び／又スルホン酸基の量は、ウレタンプレポリマー固形分100g当たり、5mmol以上であることが好ましい。5mmol未満では、ウレタンプレポリマーを水中に分散させるのが困難になるばかりでなく、最終的に得られるウレタンエマルジョンの接着性等の物性が低下する。

【0012】上記化合物(B)としては、特に制限はなく、通常のウレタン樹脂に用いられる有機ポリイソシアネートが好適である。有機ポリイソシアネートとしては、例えば、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル2,

6-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネート)メチルシクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、リンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類; 2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 6-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5'-ナフテンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメチルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類; リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 6, 1, 1-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-イソシアネート-4, 4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等のトリイソシアネート類などが挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0013】上記化合物(C)は、得られるウレタンエマルジョンの使用目的や用途に合わせて選択することにより、得られるポリマーの硬さ、接着性等の物性を任意に設計することができる。このような化合物(C)としては、例えば、ポリオール、ポリアミン類が好適に用いられるが、反応の制御し易さからはポリオール類がより好ましい。

【0014】上記ポリオール類としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールが用いられる。

【0015】また、上記ポリオール類としては、アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸類と、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類と反応させて得られるポリエステルポリオール類; ポリカプロラクトンポリオール、テトラメチレンエーテルグリコール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリチオエーテルポリオールなどが用いられる。上記ポリオール類は、単独で用いられてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0016】上記化合物(C)の分子量は、特に限定されないが、500~30,000が好ましく、より好ましくは800~10,000である。分子量が、500未満では得られるウレタンエマルジョンの乾燥皮膜が硬

くなりすぎ、30,000を超えると水分散前のウレタンプレポリマーの粘度が高くなりすぎ、水分散時の分散操作が困難になる。

【0017】上記化合物(A)、(B)及び(C)を重合させて、上記ウレタンプレポリマーを得る方法としては、特に限定されず、例えば、バルク重合、溶液重合を採用することができるが、反応の制御が容易な点から溶液重合が好ましい。

【0018】上記溶液重合に用いられる溶剤としては、イソシアネート基に対して不活性で、脱溶剤時に効率的に系外に取除くことができ、かつ、沸点が100℃以下の親水性溶剤が好ましい。このような溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等が挙げられる。

【0019】上記重合反応の温度は、50~150℃が好ましく、より好ましくは、60~90℃である。50℃未満では、重合反応速度が低下し、150℃を超えると重合反応中にゲル化を起し易くなる。尚、重合反応を促進するために、錫系、アミン系等の触媒が用いられてもよい。

【0020】上記重合方法で得られるウレタンプレポリマーは、残存イソシアネート基を有するものであり、下記式で表される当量比が1.1~2であることが好ましい。

当量比=化合物(B)中のイソシアネート当量/化合物(A)及び(C)中の活性水素当量

【0021】上記当量比が、1.1未満であると、得られるウレタンプレポリマーの分子量が高くなるので水への分散性が低下し、2を超えると、得られるウレタンプレポリマーが低分子量化する。

【0022】上記ウレタンプレポリマーは、JIS K 1603に準拠して測定される、残存イソシアネート基の含有率が2~15重量%であることが好ましく、より好ましくは2~10重量%である。含有率が2重量%未満では、ウレタンプレポリマーの粘度が高くなり、水への分散性が低下してウレタンエマルジョンを得るのが困難となる。また、含有率が15重量%を超えると、残存イソシアネート基による鎖延長反応が激しくなり、凝集固化を起し易くなる。

【0023】尚、ウレタンプレポリマーの合成時に、反応を促進するために、錫系、アミン系等の触媒を併用してもよい。但し、後述の鎖延長反応の触媒として作用する物質については、その使用量を最小限に止めることが好ましい。

【0024】本発明では、上記ウレタンプレポリマーに改質剤を加えてから水中に分散させることにより、得られるウレタンエマルジョンの粒子内に改質剤を含有させ、エマルジョンの性質を向上させることができる。この場合、改質剤を含めた被分散物全体の固形分当たりで算出される残存イソシアネート基を基準として処理する

ことが好ましい。

【0025】上記改質剤としては、例えば、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジンエステル、ロジン変成フェノール等のロジン系樹脂；テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、クマロン樹脂、スチレン樹脂等の粘着付与樹脂；スチレン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アクリロニトリル樹脂等の熱可塑性樹脂；NBR、クロロプレン、アクリルゴム、ウレタンゴム等のゴム類；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子量ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のワックス類；ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、燐系等の酸化防止剤や紫外線吸収剤；ジオクチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等にフタル酸系可塑剤；トリオクチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート等の燐系可塑剤；ベンゾフェート系可塑剤；無機充填剤；染料；顔料などが挙げられる。

【0026】本発明において、上記ウレタンプレポリマーが水中に分散された時点において、ウレタンプレポリマー100g当たり含有されるカルボキシル基及び／又はスルホン酸基のうち、5～30mmolが中和されることが好ましく、より好ましくは7～20mmolである。中和量が、5mmol未満では、上記ウレタンプレポリマーの分散性が低すぎて粗大な粒子となり、30mmolを超えると、微細な粒子となりすぎて高粘度となり、固形濃度の高いウレタンエマルジョンを得ることができなくなる。また、上記ウレタンプレポリマーが水中に完全に分散し、適切な粒径の粒子となった後は、得られるウレタンエマルジョンの安定性を向上させるために、さらに中和してもよい。

【0027】上記中和の方法としては、特に限定されず、例えば、上記ウレタンプレポリマーに中和剤を添加することにより行うことができる。上記中和剤を添加することによって、ウレタンプレポリマー中のカルボキシル基及び／又はスルホン酸基、ならびに、必要によって添加される上記改質剤中の親水性基が中和され、水中でのイオン化を容易にし、水中での分散状態を安定化する。上記中和は、ウレタンプレポリマー中に含有されるカルボキシル基及び／又はスルホン酸基等の親水性基の全てに対して行ってもよく、1部に対して行ってもよい。また、中和剤の添加は、水中へ分散する前に、ウレタンプレポリマーへ直接添加してもよく、水中へ添加してもよい。上記中和剤としては、特に限定されず、例えば、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

【0028】上記ウレタンプレポリマーからなる被分散物全体の粘度は、高くなると水への分散性が悪くなるため、10,000cP以下が好ましく、より好ましくは5,000cP以下、さらに好ましくは2,000cP以下である。尚、粘度は、B型粘度計を使用して23℃、60rpmの条件下で測定された値である。

【0029】上記ウレタンプレポリマーからなる被分散物の粘度を低減させる目的で、加温又は加熱してもよい。但し、後述の鎖延長反応の反応速度も上昇するので、最小限度に止めることが好ましい。この場合、ウレタンプレポリマーを分散させる水もウレタンプレポリマーに近い温度に設定しておき、急激な温度変化を避けることが好ましい。

【0030】本発明において、ウレタンプレポリマーの水への良好な分散性を得る目的で、有機溶剤を使用してもよい。この際、溶剤使用量が多くなると脱溶剤工程で多量のエネルギーが必要となるため経済性に劣り、しかも得られるウレタンエマルジョンの粒子径は、小さくなりすぎ粘度が上昇する。また、溶剤使用量が少なくなると、水中に溶解する有機溶剤量が不足して、小粒子径のウレタンエマルジョンを得ることが困難になる。

【0031】上記有機溶剤としては、イソシアネート基に対して不活性で、かつ、沸点が100℃であり、脱溶剤時に効率的に系外に取り除くことができるものが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の上記溶液重合の際に用いられる有機溶剤が挙げられる。上記有機溶剤は、被分散物中に混合して用いられてもよく、被分散物を水中に分散させる前から水中に溶解させておいてもよい。また、上記有機溶剤は、被分散物の粘度調節のために用いられてもよい。

【0032】上記有機溶剤としては、ウレタンプレポリマーの分散性向上や、ウレタンエマルジョンの物性向上のため、沸点が100℃以上のメチルイソブチルケトン等の親水性有機溶剤が用いられてもよい。また、トルエン、ヘキサン等の疎水性有機溶剤が用いられてもよいが、その除去が困難なためその使用量を最小限に止めることが好ましい。

【0033】上記ウレタンプレポリマーが水中に分散された時点で、上記有機溶剤の使用量は分散させる水量の100重量%以下が好ましく、より好ましくは40～90重量%である。水量が100重量%を超えると、脱溶剤工程において、多量のエネルギーを必要とし経済性に劣るからである。

【0034】本発明において、乾燥性の良好なウレタンエマルジョンを得るために、上記ウレタンプレポリマーが分散された時点において、上記被分散物の固形分量は、上記分散させる水の量の40～185重量%が好ましく、より好ましくは65～170重量%である。水の量の40重量%未満では、分散後鎖延長反応及び脱溶剤

によって得られるウレタンエマルジョンの固形分量が低くなるため、後述の脱水濃縮操作が必要となって経済性に劣り、水の量の185重量%を超えると、脱溶剤時に凝集物が大量に発生し、製造が困難になる。

【0035】上記ウレタンプレポリマーを水中へ分散させる方法としては、特に限定されず、従来公知の方法によって行うことができる。具体的には、例えば、ホモミキサー、ディスパー等の高速分散機によって機械的な剪断力を作用させた状態で、ウレタンプレポリマーを含む有機相に水を添加しながら分散させる方法、水相中にウレタンプレポリマーを含む有機相を添加する方法等を採用することができる。

【0036】上記ウレタンプレポリマーを水中へ分散させる際には、バッチ式で行ってもよく、ロータ・ステータ式、ラインミル式、振動式、超音波式、高圧式等の連続分散方式で行ってもよい。バッチ式又は連続式を採用する中で、2種以上の設備を接続して行ってもよい。また、分散装置としては、被分散物を水中に分散する分散部を、ただ1つ有するものでもよく、2つ以上有するものでもよい。

【0037】上記ウレタンプレポリマーを水中へ分散する際の温度は、イソシアネート基と分散水との鎖延長反応を必要以上に進行させない点から、0~40℃が好ましい。温度は低い方がより安定であるが、0℃以下ではウレタンエマルジョンが凍結する恐れがある。また、エネルギー効率からは、安定性に問題がなければ、常温がより好ましい。

【0038】本発明では、上記ウレタンプレポリマーが残存イソシアネート基を有するので、より一層高分子量化するために、ウレタンプレポリマーを水中に分散させた後、鎖延長剤と反応させる。上記鎖延長剤としては、ウレタンプレポリマー中の残存イソシアネート基と反応可能なアミノ基を2個以上有する化合物(D)が用いられる。

【0039】上記化合物(D)としては、例えば、エチレンジアミン、1,2-アロバンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン化合物；ヒドラジン、ジエチレントリアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-シクロヘキサジアミン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、シス-2,6-ジメチルピペラジン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-シクロヘキシルメタンジアミン、トリエチレンテトラミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン等の脂環式ポリアミン化合物；4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,5-ナ

フチレンジアミン、トルエン-2,4-ジアミン、トルエン-2,6-ジアミン、o-トリジン等のアミン化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0040】但し、上記化合物(D)として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールを使用する場合は、高分子量のウレタンエマルジョンを得るために、その使用量を最小限に止めることが好ましい。

【0041】上記鎖延長剤を添加する場合は、水や有機溶剤等によって希釈して添加することが好ましい。但し、脱溶剤時に除去することが困難な疎水性溶剤や、100℃以上の沸点を有する有機溶剤を希釈剤として使用する場合は、最小限に止めることが好ましい。鎖延長剤を有機溶剤を希釈する場合、溶液中における鎖延長剤の割合は、30~80重量%が好ましい。

【0042】得られたウレタンエマルジョンは、加温、減圧により有機溶剤を蒸留し、除去する。また、加温や減圧により水を蒸留除去してもよい。

【0043】上記化合物(D)を加温する場合の温度は、45~75℃が好ましく、より好ましくは45~60℃である。温度が、45℃未満では有機溶剤の除去に時間がかかり、75℃を超えると皮ばりや粒子凝集が起こる。また、減圧度は50mmHg以下が好ましいが、発泡によって急激に液面が上昇する場合は、50mmHg以上であってもよい。

【0044】発生した泡を破壊しないで放置すると液面が急激に上昇するため、減圧度を急激に下げざるをえず、迅速に脱溶剤を行うことが困難になるだけでなく、反応槽内壁の汚れが著しくなる。また、ウレタンエマルジョンが凝集する等の問題点がある。

【0045】上記脱溶剤工程において、得られたウレタンエマルジョンの発泡を抑制するために超音波処理を施す。具体的な処理方法としては、特に限定されないが、例えば、脱溶剤槽に超音波振動を加える方法が挙げられる。超音波処理は、加温、減圧してウレタンエマルジョンから脱溶剤するための全工程で行なってもよく、該脱溶剤工程の一部で行ってもよい。

【0046】上記超音波の周波数としては、10~150kHzが好ましく、より好ましくは20~50kHzである。周波数が、10kHz未満では泡を破壊するエネルギーが小さく、150kHzを超えると経済性が悪くなる。

【0047】上記超音波処理装置としては、例えば、超音波工業社製「USHシリーズ」、ブランソン社製「ソニファイヤーシリーズ」、日本精機製作所製「USシリ

10

20

30

40

50

ーズ」、「RUSシリーズ」、「MUSシリーズ」等の超音波ホモナイザー、各種超音波洗浄機などが挙げられる。

【0048】上記超音波処理は、脱溶剤終了後にウレタンエマルジョンを加温、減圧によって濃縮する場合に行ってもよい。超音波処理によって安定に濃縮することができる。

【0049】上記脱溶剤工程において、発泡を抑える目的で少量の消泡剤が使用されてもよい。消泡剤としては、例えば、シリカシリコン系、シリコン系、金属有機系、アミド系、ポリエーテル系、ポリグリコール系、有機燐酸系、高級アルコール系等の消泡剤が用いられる。但し、消泡剤の使用量は、最終的に得られるウレタンエマルジョンの乾燥皮膜の物性を考慮して、最小限に止めることが好ましい。

【0050】上記ウレタンエマルジョンの固形分濃度は、35～70重量%が好ましく、より好ましくは40～65重量%である。固形分濃度が、35重量%未満では乾燥に要するエネルギーや時間が多くかかり、70重量%を超えると粘度が著しく高くなり、塗工が悪くなるため、均一な塗工が困難になる。尚、上記固形分濃度は、JIS K6828に規定される酢酸ビニル樹脂エマルジョンの試験方法の不揮発分の測定方法に基づいて測定される値である。

【0051】上記ウレタンエマルジョンの粘度は、B型粘度計の23℃、60rpmにおける見掛け粘度として、10～10,000cPが好ましく、より好ましくは10～5,000cPである。粘度が、10cP未満では粘度が低すぎるため塗工厚みを確保するのが困難となり、10,000cPを超えると反応槽からの抽出しが困難になる。また、粘度を上昇させるために、増粘剤を添加してもよい。

【0052】上記ウレタンエマルジョンの粒径は、粒度分布の中央値(d50)として、0.03～5μmが好ましく、より好ましくは0.1～1μmである。粒径が、0.03μm未満では、粘度が高くなりすぎて良好な塗工性を維持することができず、5μmを超えると、貯蔵安定性が悪くなる。

【0053】上記ウレタンエマルジョンには、必要に応じて、コーティング剤、塗料、接着剤、粘着剤等を使用される、酢酸ビニル系、アクリル系、エポキシ系、エチレン-酢酸ビニル系等に例示されるポリマー系エマルジョン；NBR、クロロアレンに例示されるゴム系エマルジョン；ゴムロジン、トル油ロジン、ウッドロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジンエステル、ロジン変成フェノール樹脂等のロジン系樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、クマロン樹脂、スチレン樹脂などの粘着付与樹脂；カーボンブラック、水酸化アルミ

ニウム等の充填剤；可塑剤；顔料；造膜助剤；架橋剤などが添加されてもよい。

#### 【0054】

【作用】本発明のウレタンエマルジョンの製造方法では、有機溶剤の存在下、カルボキシル基及び/又はホルン酸基ならびにイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを水中に分散させた後、鎖延長剤としてアミノ基を2個以上有する化合物を添加して鎖延長反応を行い、次いで、脱溶剤を行って、ウレタンエマルジョンを得るが、脱溶剤工程において、ウレタンエマルジョンに超音波処理を施すため、発生した泡は超音波エネルギーによって破壊され、液面の上昇がなく、安定して脱溶剤を行うことができる。

#### 【0055】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

ウレタンプレポリマーの合成

還流冷却器を備えた反応器に、ポリカプロラクトンポリオール(ダイセル化学社製「PLACCELL L220AL」、OH価：57)100重量部、2,2-ジメチロールブタン酸(三菱化学社製)6重量部及びメチルエチルケトン37.2重量部を加えて、90℃で均一になるまで攪拌した。次いで、溶剤の還流を確認後、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(ヒュルス社製「VESTAN AT IPDI」)42.6重量部を添加して重合し、残存イソシアネート基を固形分中に5.25重量%含有するウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。

【0056】(実施例1)上記ウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液に、トリエチルアミン(三菱瓦斯化学社製)4.6重量部及びメチルエチルケトン61.9重量部を加えて均一に混合した。次いで、23℃の温度条件下で、このウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液をバッチ式ホモナイザーを用いて攪拌しながら、イオン交換水276重量部を加えた。次に、23℃の温度条件下で、鎖延長剤としてエチレンジアミン(住友精化社製)の25重量%水溶液20.8重量部を90秒間かけて滴下し、さらに45分間攪拌を続けた。次に、55℃、60mmHgの減圧条件下で攪拌しながら、脱溶剤及び脱水を行い、ウレタンエマルジョンを得た。尚、脱溶剤及び脱水工程で、100KHzの超音波振動を脱溶剤槽に加えた。脱溶剤操作は、脱溶剤時の発泡が少なく、液面の上昇がなく安定して行うことができ約60分間で終了し、固形分38重量%、粘度750cP、粒度分布の中央値(d50)0.1μmのウレタンエマルジョンを得た。また、このウレタンエマルジョンを乾燥して得られた皮膜は、光沢のある強靱なものであった。

【0057】(比較例1)脱溶剤及び脱水工程で、超音



波処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にウレタンエマルジョンの調製を試みたが、脱溶剤及び脱水工程で激しく発泡して液面が上昇し、発泡が収まるまで減圧を止めざるを得なかった。発泡が収まった後も減圧度を高くすると、再び発泡して液面が上昇し、脱溶剤及び脱水を完結させることが困難であった。このような減圧度の調節を繰り返したため、脱溶剤操作に約120分を要し、ウレタンエマルジョンを取り出した後、脱溶剤槽の内壁上面まで、ウレタンエマルジョンの皮膜等で汚れていた。

## 【0058】

【発明の効果】本発明のウレタンエマルジョンの製造方法は、上述の通りであり、脱溶剤工程で超音波処理を施すことにより、脱溶剤槽の発泡や液面上昇がなく、安定的にウレタンエマルジョンを得ることができ、脱溶剤槽の内壁の汚れが少ないので、脱溶剤槽の洗浄作業を軽減することができる。また、消泡剤を全く使用しないか、使用してもその使用量を少なくすることができるので、得られるウレタンエマルジョンの物性低下がなく、コストを削減しうる。